

Europäisches Pat ntamt

European Pat nt Offi

Offic européen d s brev ts



11) EP 1 046 387 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication: 25.10.2000 Bulletin 2000/43

(51) Int CI.⁷: **A61K 7/00**, A61K 7/48, A61K 7/06

(21) Numéro de dépôt: 00400778.7

(22) Date de dépôt: 21.03.2000

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK ROSI

(30) Priorité: 20.04.1999 FR 9904968

(71) Demandeur: L'OREAL 75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

• Roulier, Véronique 75010 Paris (FR)

Daubige, Thérèse
 77480 Mousseaux les Bray (FR)

(74) Mandataire: Rasson, Catherine L'OREAL-DPI 6 rue Bertrand Sincholle 92585 Clichy Cedex (FR)

- (54) Composition foisonnée, son procédé de fabrication et son utilisation notamment comme composition cosmétique
- (57) La présente invention se rapporte à une composition foisonnée, comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, caractérisée en ce qu'elle contient de l'air ou un gaz inerte en quantité suffisante pour avoir une densité allant de 0,2 à 0,8 et en ce qu'elle contient au moins un polymère amphiphile et au moins

un tensioactif anionique.

Cette composition présente une texture très fine et de bonnes propriétés cosmétiques, tout en restant bien stable dans le temps. Elle peut constituer en particulier une composition cosmétique destinée notamment au traitement et/ou au nettoyage de la peau, y compris du cuir chevelu, des ongles et/ou des cheveux, ainsi qu'au maquillage de la peau.

25

Description

[0001] La présente invention se rapporte à une composition foisonnée, contenant un polymère associatif et un tensioactif anionique, et à son utilisation notamment pour le traitement et/ou au nettoyage de la peau humaine, y compris du cuir chevelu, des ongles et/ou des cheveux, et notamment pour le soin des peaux sèches et/ou des lèvres sèches, ainsi qu'au maquillage de la peau.
[0002] Les utilisateurs de produits de soin de la peau recherchent de plus en plus des produits agréables à utiliser et avant une texture originale. Jusqu'à présent,

1

recherchent de plus en plus des produits agréables à utiliser et ayant une texture originale. Jusqu'à présent, les compositions cosmétiques se présentent le plus souvent sous forme de solutions, de gels ou de crèmes plus ou moins fluides.

[0003] Classiquement, les crèmes sont constituées d'une émulsion. Les émulsions comprennent une phase aqueuse et une phase huileuse dispersées l'une dans l'autre. On recherche plus particulièrement les émulsions huile dans eau (H/E) dont la phase externe est la phase aqueuse, car elles apportent plus de fraîcheur à l'application que les émulsions eau-dans-huile (E/H) à phase externe huileuse. Leur toucher et leur application apparaissent moins gras que ceux d'une émulsion E/H. En outre, elles permettent un bon apport d'hydratation, particulièrement utile pour le soin des peaux ou lèvres sèches.

[0004] Pour conférer aux émulsions une texture nouvelle, on a cherché à y introduire un gaz, généralement de l'air, pour leur conférer une texture légère et leur donner l'aspect d'une mousse. C'est ce que l'on appelle le foisonnement. Les émulsions foisonnées obtenues sont appréciées pour leur légèreté à l'application. Néanmoins, elles présentent l'inconvénient d'être relativement instables du fait de leur faible densité et donc de décanter après un certain temps de stockage. Le document CH-A-674804 décrit la stabilisation d'une crème cosmétique foisonnée contenant un gaz inerte ou de l'air, par l'ajout d'une solution aqueuse de protéine d'origine animale. Toutefois, on évite l'utilisation de telles protéines dans les produits cosmétiques.

[0005] Par ailleurs, le document JP-A-56/079613 décrit des compositions aérées stables exemptes de tensioactif, contenant de 5 à 20% de cires, préférentiellement de cires à haut point de fusion. Les émulsions obtenues sont alors stables mais présentent des propriétés cosmétiques rédhibitoires pour l'utilisateur. En effet, ces compositions contiennent très peu d'eau et manquent donc de fraîcheur lors de l'application sur la peau. En outre, elles contiennent une quantité importante d'humectants tels que la glycérine, ce qui induit une sensation de collant au toucher. En outre, l'utilisation d'une cire de haut point de fusion en une quantité de 5 % conduit à des textures lourdes très difficiles à appliquer sur la peau.

[0006] Il subsiste donc le besoin d'une émulsion ayant l'aspect d'une mousse, tout en contenant une quantité importante d'eau, qui soit fraîche et non collante lors de

l'application sur la peau.

[0007] La demanderesse a trouvé de manière inattendue que l'utilisation de polymères associatifs en association avec un tensioactif anionique permettait d'obtenir une émulsion foisonnée ayant les propriétés recherchées. Un polymère associatif est un polymère amphiphile, c'est-à-dire un polymère qui comporte au moins une chaîne grasse et des motifs hydrophiles.

[0008] Aussi, l'invention a pour objet une composition foisonnée, comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, caractérisée en ce qu'elle contient de l'air ou un gaz inerte en une quantité suffisante pour avoir une densité allant de 0,2 à 0,8 et en ce qu'elle contient au moins un polymère amphiphile, et au moins un tensioactif anionique.

[0009] La composition de l'invention présente une densité inférieure à celle d'une émulsion classique et elle reste néanmoins très stable au cours du temps (plusieurs mois à température ambiante). La composition foisonnée de l'invention contient des bulles d'air ou de gaz inerte et a une densité allant de 0,2 à 0,8 (g/cm³) et de préférence de 0,4 à 0,75, cette densité étant mesurée à une température d'environ 25°C et à la pression atmosphérique. Le gaz inerte peut être par exemple l'azote, l'hélium ou l'argon. La quantité d'air ou de gaz inerte nécessaire pour obtenir la densité voulue est d'au moins 30 % en volume et elle peut aller par exemple de 40 à 80 % en volume et de préférence de 50 à 70 % en volume par rapport au volume total de l'émulsion.

[0010] La composition de l'invention se différencie des mousses obtenues avec un gaz comprimé, telles que les mousses de rasage par le fait qu'elle reste sous forme de mousse stable dans le temps, contrairement aux mousses de rasage qui se cassent très vite.

[0011] La composition de l'invention contient avantageusement un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec la peau, les yeux et/ou les cheveux et elle peut constituer notamment une composition cosmétique et/ou dermatologique.

[0012] Cette composition est une émulsion H/E (huile dans eau) ni grasse ni lourde et, comme la phase externe est la phase aqueuse, elle donne une impression de fraîcheur à l'application sur la peau.

[0013] Les polymères susceptibles d'être utilisés dans la présente invention sont des polymères amphiphiles qui comportent au moins une chaîne grasse, donc une partie hydrophobe, et des motifs hydrophiles, donc une partie hydrophile. On les appelle polymères associatifs du fait que le pourcentage et/ou la dimension des groupes hydrophobes sont tels que lesdits groupes hydrophobes sont susceptibles de s'associer, en milieu aqueux, avec d'autres groupes hydrophobes.

[0014] La partie hydrophobe peut être en nombre réduit vis-à-vis du reste de la chaîne polymérique et peut se situer latéralement à la chaîne et être répartie de façon aléatoire (copolymères statistiques) ou répartie sous forme de séquences ou de greffons (copolymères

30

blocs ou copolymères ségu ncés).

[0015] Les polymères utilisables dans la composition de l'invention peuvent être hydrosolubles ou dispersibles dans l'eau pour donner des microgels. Ces polymères sont dits "gonflables" dans l'eau. Les polymères peuvent être de toute nature chimique; on peut ainsi choisir des polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés; des polymères radicalaires notamment vinyliques ou acryliques; des polycondensats, et leurs mélanges. Ces polymères peuvent être ioniques ou non ioniques, et ils sont de préférence anioniques ou non ioniques.

[0016] Comme polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, utilisables dans la composition de l'invention, on peut en particulier citer:

- 1) les éthers de cellulose possédant des substituants hydrophobes, qui peuvent être des groupes alkyle ayant un nombre de carbone égal ou supérieur à 8. Comme éthers de cellulose de ce type, on peut citer par exemple l'hydroxyéthyl-cellulose substituée par des groupes hydrophobes, tels que le produit commercialisé sous la dénomination NA-TROSOL PLUS GRADE 330 par la société Aqualon;
- 2) les celluloses cationiques quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle ou leurs mélanges où les groupes alkyle sont de préférence en C₈-C₂₂;
- 3) les alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées (cationiques) telles que les produits commercialisés sous les dénominations QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18-B (alkyle en C₁₂) et QUATRISOFT LM-X 529-8 (alkyle en C₁₈) par la société Amerchol et les produits commercialisés sous les dénominations CRODACEL QM, CRODACEL QL (alkyle en C₁₂) et CRODACEL QS (alkyle en C₁₈) par la société Croda;
- 4) les galactomannanes possédant des substituants hydrophobes, et notamment la gomme de guar substituée hydrophobe. Certains de ces dérivés sont notamment décrits dans le document EP-A-281360:
- 5) les pullulans modifiés par des groupes hydrophobes, en particulier des groupes cholestérol;
- 6) les gélatines modifiées par des groupes hydrophobes, et notamment modifiées par des groupes alkyle en C_6 à C_{18} ;
- les mucopolysaccharides tels que ceux constitués de glycosaminoglycane et d'acide hyaluronique.

[0017] Parmi les polycondensats utilisables dans le cadre de l'invention, on peut citer les polyuréthannes associatifs qui sont des copolymères séquencés non ioniques comportant dans la chaîne, à la fois des séquen-

ces hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls ou avec des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques. Les copolymères séquencés résultant peuvent être du type tribloc ou multibloc. Les séquences hydrophobes peuvent donc être à chaque extrémité de la chaîne (copolymères triblocs à séquence centrale polyoxyéthylène) ou réparties à la fois aux extrémités de la chaîne et dans la chaîne (copolymères multiséquencés). Ils peuvent être également en greffons ou en étoile.

[0018] Comme polyuréthannes associatifs, on peut citer par exemple les polymères décrits dans l'article de ZEYING MA, J. of Appl. Polymer Sci, vol. 49, 1509-27 (1993) et, parmi les polymères commerciaux, ceux commercialisés sous les dénominations RHEOLATE 205. RHEOLATE 208 et RHEOLATE 204 par la société Rheox. Ces polyuréthannes associatifs sont vendus sous forme pure. On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemples de tels polymères, on peut citer les produits commercialisés sous les dénominations SERAD FX1010 et le SERAD 1035 par la société Hūls, les produits commercialisés sous les dénominations RHEOLATE 255, RHEOLATE 278 et RHEOLATE 244 par la société Rheox. On peut aussi utiliser les produits commercialisés sous les dénominations DW 1206F, DW 1206J, ACRYSOL RM 184, ACRYSOL 44 et ACRYSOL 46 par la société Rohm & Haas. On peut aussi utiliser le produit commercialisé sous la dénomination DW 1206B par la société Rohm & Haas, comportant une chaîne alkyle en C20 et une liaison uréthanne, vendu à 20 % en matière sèche dans l'eau

35 [0019] Parmi les polymères radicalaires utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les polymères acryliques anioniques, notamment en dispersion aqueuse, désignés généralement sous le nom de HASE (hydrophobically modified alkalisoluble or swellable emulsion). Ce sont des copolymères acryliques existant sous forme de dispersions dans l'eau à pH acide et qui peuvent se solubiliser dans l'eau par neutralisation complète des groupes anioniques, c'està-dire au-delà de pH 8. Certaines de ces dispersions peuvent être partiellement réticulées, ce qui implique que la neutralisation complète ne provoque pas la solubilisation complète des particules de polymère, mais engendre un fort gonflement de ces particules, provoquant également la gélification du milieu.

[0020] Ces copolymères, non réticulés ou partiellement réticulés, sont généralement des terpolymères obtenus à partir de (1) un monomère porteur d'un groupe acide carboxylique (acide acrylique ou méthacrylique), (2) un monomère relativement insoluble à l'eau du type acrylate ou méthacrylate en C₁ à C₄, tel que l'acrylate d'éthyle, et (3) un troisième monomère porteur d'un groupe hydrophobe, qui peut être rattaché latéralement à la chaîne principale. Ce groupe hydrophobe peut être

20

25

35

40

45

50

un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant au moins 8 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle dont le radical alkyle comporte au moins 8 atomes de carbone et/ou un groupe aryle. Le groupe hydrophobe peut être rattaché à la chaîne principale directement par l'intermédiaire d'une liaison éther, ester ou amide, carbamate ou urée. Il peut également être rattaché à la chaîne principale par l'intermédiaire d'une séquence polyoxyéthylénée, elle-même fixée à la chaîne par une liaison éther, ester, amide, carbamate ou urée. Dans ce dernier cas, les groupes latéraux sont généralement de petits greffons à séquence hydrophile et hydrophobe, et les propriétés d'épaississement des milieux aqueux sont plus performantes.

[0021] De telles dispersions aqueuses de polymère sont notamment décrites dans SHAY, Surface Coatings International, 1993 (11) 446-453, et dans les documents US-A-4,421,902, US-A-4,423,199, US-A-4,663,385 et US-A-4,384,096. Comme polymères de ce type, on peut par exemple citer les produits décrits ci-après et commercialisés sous les dénominations ACUSOL 823, ACRYSOL 25 et ACUSOL 22 par la société Rohm & Hage

[0022] Parmi les polymères radicalaires utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer :

- 1) Les copolymères d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique avec les N-alkylacrylamides, et en particulier les copolymères acide acrylique / N-alkylacrylamides ayant un groupe alkyle de C_1 à C_{20} , tels que ceux décrits dans l'article de MAGNY et al., Double Liaison, 451, p 52-55 (1993). Ils peuvent être obtenus par copolymérisation directe ou par amidification ultérieure de la chaîne d'acide acrylique. Selon le mode opératoire utilisé, les groupes hydrophobes alkyle peuvent être répartis de façon aléatoire (amidification en solution organique homogène) ou sous forme séquencée (amidification en milieu aqueux où l'amine forme initialement des agrégats de type micellaire).
- 2) Les copolymères radicalaires anioniques tels que les copolymères obtenus à partir de (a) un monomère à groupe acide carboxylique, par exemple acide acrylique ou acide méthacrylique, et (b) au moins un acrylate, méthacrylate, ester ou amide, porteur de groupes hydrophobes cycloaliphatiques ou aromatiques, tels que des groupes isobornyle ou adamantyle.

[0023] On peut encore citer des copolymères avec des monomères perfluorés, en particulier les copolymères avec le (méth)acrylate de perfluorohexyle; des copolymères entre un monomère porteur d'un groupe acide sulfonique (en particulier acide acrylamido-2-méthyl-2 propane sulfonique, acide styrène sulfonique) et un alkyl-(méth)acrylamide possédant au moins 8 atomes de carbone.

3) Les copolymères acryliques non ioniques, et notamment des copolymères du type acrylamide / N-alkylacrylamide, tels que ceux décrits dans GOODWIN et al., Polymer in Aqueous Media = Performance Through Association, [J.E. Glassed, Adv. Chem. Ser. 223; Am. Chem. Soc., Washington DC, p 365 (1989)].

[0024] On peut encore citer les copolymères suivants utilisés seuls ou bien en mélanges :

- 1) Les copolymères d'anhydride maléique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse, tels que les copolymères n-octadécylvinyléther / anhydride maléique, comme le produit commercialisé sous la dénomination GANTREZ AN-8194 par la société ISP.
- 2) Les copolymères de l'acide crotonique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse, tels que les terpolymères acétate de vinyle / acide crotonique / néodécanoate de vinyle, comme le produit commercialisé sous la dénomination RESINE 28-2930 par la société National Starch; ou les terpolymères acétate de vinyle / acide crotonique / stéarate d'allyle, tels que les produits commercialisés sous les dénominations MEXOMERE PV et PB par la société Chimex.
- 3) Les polymères d'acide (méth)acrylique, modifiés par des groupes comportant au moins une chaîne grasse, ou les copolymères d'acide (méth)acrylique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse, ces monomères étant choisis parmi les monomères hydrophobes à chaîne grasse, les monomères amphiphiles comportant une partie hydrophobe à chaîne grasse et une partie hydrophile.

[0025] On peut citer à titre d'exemples de copolymères d'acide (méth)acrylique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse :

- les copolymères réticulés d'acide acrylique / acrylate d'alkyle en C₁₀-C₃₀, tels que les produits commercialisés sous les dénominations PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, CARBOPOL 1342 et CARBOPOL ETD 2020 par la société Goodrich;
- les copolymères acide (méth)acrylique / acrylate d'éthyle / acrylate d'alkyle, tels que le produit commercialisé sous la dénomination ACUSOL 823 par la société Rohm & Haas et le produit commercialisé sous la dénomination IMPERON R par la société Hoechst;
- les copolymères réticulés acide acrylique / isodécanoate de vinyle, tels que le produit commercialisé sous la dénomination STABYLEN 30 par la société 3V ·
- les terpolymères acide acrylique / vinylpyrrolidone
 / méthacrylate de lauryle, tels que les produits com-

- les copolymères acide acrylique / (méth)acrylate de lauryle, tels que les produits commercialisés sous les dénominations COATEX SX par la société Coatex;
- les terpolymères acide (méth)acrylique / acrylate d'alkyle / alkyl-polyéthoxylé allyl éther, tels que les produits commercialisés sous les dénominations RHEOVIS-CR, -CR3, -CR2 et -CRX par la société Allied Colloids;
- les terpolymères acide méthacrylique / acrylate d'éthyle / stéaryl polyéthoxylé allyl éther, tels que les produits commercialisés sous les dénominations SALCARE-SC90 et -SC80 par la société Allied Colloids (stéaryl polyéthoxylé à 10 moles d'oxyde d'éthylène: en nom CTFA stéareth-10);
- les terpolymères acide méthacrylique / acrylate d'éthyle / acrylate de lauryle polyoxyéthyléné, tels que le produit commercialisé sous la dénomination RHEO 2000 par la société Coatex;
- les terpolymères acide méthacrylique / acrylate d'éthyle / méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné, tels que les produits commercialisés sous les dénominations ACRYSOL 22, ACRYSOL 25 et DW-1206A par la société Röhm & Haas;
- les copolymères acide méthacrylique / acrylate d'éthyle / acrylate de nonylphénol polyoxyéthyléné, tels que le produit commercialisé sous la dénomination RHEO 3000 par la société Coatex;
- les copolymères acide acrylique / monoitaconate de stéaryle polyoxy-éthyléné ou les copolymères acide acrylique / monoitaconate de cétyle polyoxyéthyléné, tels que les produits commercialisés sous les dénominations 8069-72A et 8069-72B par la société National Starch;
- les copolymères acide méthacrylique / acrylate de butyle / monomère hydrophobe comportant une chaîne grasse, tels que le produit commercialisé sous la dénomination 8069-146A par la société National Starch;
- les terpolymères acide acrylique / acrylate d'alkyle en C₁₅ / acrylate de polyéthylène glycol (28 moles d'oxyde d'éthylène), tels que le produit commercialisé sous la dénomination DAPRAL GE 202 par la société Akzo;
- les sels d'un ester d'acide gras partiel d'un polymère acide acrylique / diméthyléthanolamine, tels que le produit commercialisé sous la dénomination DA-PRAL GE 202 DMA par la société Akzo;
- les copolymères acide acrylique / acrylate / monomère amphiphile comportant une chaîne grasse à groupements uréthanne, tels que le produit commercialisé sous la dénomination ADDITOL VXW 1312 par la société Hoechst;
- les polymères acryliques modifiés par des groupes hydrophobes à chaîne grasse, tels que le produit commercialisé sous la dénomination CS-0406 par

la société Rohm & Haas.

[0026] Les polymères utilisés selon l'invention peuvent être utilisés seuls ou en mélange. Par ailleurs, selon leur nature, ils peuvent être utilisés tels quels, ou sous forme de solutions aqueuses ou de dispersions aqueuses.

[0027] La composition selon l'invention comporte avantageusement une quantité de polymère allant de 0,05 à 15 % en poids de matière active, de préférence de 0,1 à 8 % et mieux de 0,2 à 2 % en poids de matière active de polymère par rapport au poids total de la composition.

[0028] La composition de l'invention contient au moins un tensioactif anionique. Il s'agit de préférence d'un tensioactif anionique moussant choisi parmi les sulfates, les éthers sulfates et leurs sels. Parmi les sels de sulfates et d'éther sulfates, on choisit préférentiellement les sels de sodium et de triéthanolamine. Comme tensioactif anionique moussant, on peut ainsi utiliser le lauryléthersulfate de sodium et notamment ceux commercialisés sous les dénominations TEXAPON par la société Henkel.

[0029] De manière générale, la composition de l'invention contient une quantité de tensioactif anionique allant de 0,5 à 60 % en poids, de préférence de 1 à 30 %, mieux de 1 à 20 % et encore mieux de 2 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

**.176

1.0

....

- 133

1

- 12

[0030] La composition selon l'invention peut en outre contenir un émulsionnant qui peut être choisi parmi tous les émulsionnants classiquement utilisés pour les émulsions H/E.

[0031] Comme émulsionnants, on peut citer par exemple :

- (1) les tensioactifs non ioniques ayant un HLB supérieur ou égal à 9, tels que les esters d'acide gras et de glycérol oxyéthylénés; les esters d'acide gras et de sorbitan oxyéthylénés; les dérivés d'acide gras oxyéthylénés; les esters d'acide gras et de sucre et notamment les esters gras de sucrose tels que le stéarate de sucrose comme le produit commercialisé sous la dénomination TEGOSOFT PSE 141G par la société Goldschmidt; les éthers d'alkylpolyglucoside, et leurs mélanges;
- (2) les émulsionnants siliconés tels que les polydiméthylméthýlsiloxanes oxyéthylénés (diméthicone copolyol) comme par exemple celui vendu sous la dénomination "DC2-5695" par la société Dow Corning.

[0032] La composition selon l'invention peut comporter par exemple de 0,5 à 30 %, de préférence de 2 à 15 % et mieux de 4 à 10 % en poids d'émulsionnant(s) par rapport au poids total de la composition.

[0033] La nature de la phase huileuse de l'émulsion selon l'invention n'est pas critique. La phase huileuse peut ainsi être constituée par tous les corps gras et no-

50

55

10

tamment les huiles, classiquement utilisés dans les domaines cosmétique et dermatologique. La phase huileuse contient au moins une huile, de préférence au moins 1 % en poids d'au moins une huile et mieux au moins 2 % en poids d'au moins une huile, par rapport au poids total de la composition.

[0034] Parmi les huiles utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple les huiles végétales telles que l'huile d'abricot ; les huiles minérales comme l'huile de vaseline; les huiles de synthèse comme l'isohexadécane ; les huiles de silicone volatiles ou non volatiles et les huiles fluorées. Comme huiles de silicone volatile, on peut citer notamment les polydiméthylsiloxanes cycliques ou cyclométhicones qui comportent d'environ 3 à 9 atomes de silicium, et de préférence de 4 à 6 atomes de silicium, telles que le cyclohexadiméthylsiloxane ou cyclohexaméthicone et le cyclopentadiméthylsiloxane ou cyclopentaméthicone. Les autres corps gras susceptibles d'être présents dans la phase huileuse peuvent être par exemple les acides gras, les alcools gras tels que l'alcool cétylique, et les cires.

[0035] La composition selon l'invention comporte avantageusement de 1 à 40 % en poids, de préférence de 2 à 30 % en poids et mieux de 5 à 20 % en poids de phase huileuse par rapport au poids total de la composition.

[0036] La phase aqueuse de l'émulsion constituant la composition de l'invention peut représenter de 15 à 97,95 % en poids, de préférence de 57 à 93 % et mieux de 75 à 90 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0037] De façon connue, la composition de l'invention peut contenir également des adjuvants habituels dans le domaine cosmétique, tels que les actifs, les humectants, les conservateurs, les antioxydants, les agents complexants, les solvants, les parfums, les filtres, les bactéricides, les absorbeurs d'odeur, les matières colorantes (pigments ou colorants solubles) et encore les vésicules lipidiques. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine considéré, et par exemple de 0,01 à 20 % du poids total de la composition. Ces adjuvants, selon leur nature, peuvent être introduits dans la phase grasse, dans la phase aqueuse et/ou dans les vésicules lipidiques.

[0038] La présente invention se rapporte aussi au procédé de fabrication de la composition selon l'invention. Ce procédé consiste à préparer l'émulsion de manière classique par introduction de la phase huileuse dans la phase aqueuse sous agitation, par exemple dans un appareil de type Moritz, puis à introduire de l'air dans l'émulsion obtenue sous une agitation, allant de 500 à 2000 tours/minute, à une température allant de 20°C à 80°C et de préférence de 40°C à 60°C, sous une pression d'entrée d'air allant de 2 à 8 bars (2.10⁵ à 8.10⁵ Pa) et de préférence de 3 à 6 bars (3.10⁵ à 6.10⁵ Pa).

[0039] La présente invention a donc aussi pour objet un procédé de fabrication d'une composition foisonnée à base d'une émulsion huile-dans-eau, consistant :

- (1) à réaliser de manière classique une émulsion huile dans eau contenant au moins un polymère amphiphile et au moins un tensioactif anionique, par dispersion de la phase huileuse dans la phase aqueuse,
- (2) à introduire de l'air dans l'émulsion obtenue sous une agitation allant de 500 à 2000 tours/minute, à une température allant de 20°C à 80°C et sous une pression d'entrée d'air allant de 2 à 8 bars.
- [0040] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, l'introduction de l'air dans l'émulsion est réalisée dans un appareil de foisonnement comprenant une tête mélangeuse comportant un rotor et un stator, comme par exemple l'appareil "Mondomixer de type Minimondo" fourni par la société Mondomix. L'émulsion est transportée par une pompe dans la tête de foisonnement où l'émulsion et l'air sont simultanément injectés et mélangés de manière homogène grâce à l'action coupante des ergots du rotor et du stator de l'appareil, qui assurent une répartition égale de l'air dans le produit. On règle de manière appropriée la vitesse du rotor de l'appareil, la température de la cuve et des tuyaux ainsi que la pression d'entrée de l'air dans la tête mélangeuse et le débit d'air. La pression de la tête mélangeuse est réglée par un régulateur de pression. Le débit de l'émulsion à la sortie de l'appareil dépend de la fréquence de la pompe en sortie de cuve.

[0041] De manière préférée, dans l'appareil de foisonnement, la vitesse d'agitation lors de l'introduction de l'air est de 1000 tours/minute, la température de 50°C et la pression d'entrée d'air de 4 bars.

[0042] Dans l'émulsion foisonnée obtenue selon le procédé de l'invention, les bulles d'air ont avantageusement une taille allant de 20 μm à 500 μm, et de préférence allant de 100 μm à 300 μm.

[0043] La composition selon l'invention trouve son application dans un grand nombre de traitements, notamment cosmétiques, de la peau, des lèvres et des cheveux, y compris le cuir chevelu, notamment pour le traitement, la protection, le soin, le démaquillage et/ou le nettoyage de la peau, des lèvres et/ou des cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des lèvres. Elle peut être destinée aussi au traitement des peaux sèches et/ou des lèvres sèches.

[0044] La composition selon l'invention peut par exemple être utilisée comme produit de soin, de démaquillage et/ou de nettoyage pour le visage sous forme de crèmes ou de laits ou comme produits de maquillage (peau et lèvres), et par exemple fonds de teint, par incorporation de colorants.

[0045] Aussi, l'invention a encore pour objet l'utilisation cosmétique de la composition telle que définie cidessus pour le traitement, la protection, le soin, le dé-

20

25

30

35

40

45

50

maquillage et/ou le nettoyage de la peau, des lèvres et/ ou des cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ ou des lèvres.

[0046] L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement cosmétique de la peau, y compris du cuir chevelu, des cheveux, et/ou des lèvres, caractérisé par le fait qu'on applique sur la peau, les cheveux et/ou les lèvres, une composition telle que définie ci-dessus.

[0047] L'invention a aussi pour objet l'utilisation de la composition telle que définie ci-dessus pour la fabrication d'une composition destinée au soin des peaux sèches et/ou des lèvres sèches.

[0048] L'exemple ci-après de compositions selon l'invention est donné à titre d'illustration et sans caractère limitatif. Les quantités y sont données en % en poids, sauf mention contraire.

Exemple: Crème de soin

Phase huileuse:

[0049]

- Huile d'abricot 10 %
- Lauryléthersulfate de sodium 2 %
- Alcool cétylique 2 %
- Stéarate de sucrose (TEGOSOFT PSE 141G) 5 %

Phase aqueuse:

[0050]

()

- Pemulen TR2 0,4 %
- Conservateurs 1 %
- Eau qsp 100 %

[0051] Mode opératoire: on prépare l'émulsion au Moritz de façon classique. Puis, on la met dans la pompe de l'appareil de foisonnement de type Minimondo. De la pompe, elle est transportée vers la tête de foisonnement dans laquelle elle est injectée avec de l'air et mélangée à l'air de manière homogène. Le débit de l'émulsion est de 30 kg/heure, la vitesse du rotor de 1000 tours/minute, la température de la cuve et des tuyaux de 50°C et la pression d'entrée de 4 bars.

[0052] On obtient une crème de texture très légère ayant l'aspect d'une mousse fine pouvant être utilisée comme crème de jour.

R vendications

 Composition foisonnée, comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, caractérisée en ce qu'elle contient de l'air ou un gaz inerte en une quantité suffisante pour avoir une densité allant de 0,2 à 0,8 et en ce qu'elle contient au moins un polymère amphiphile et au moins un tensioactif anionique.

- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a une densité allant de 0,4 à 0,75.
- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la quantité d'air ou de gaz inerte va de 40 à 80 % en volume par rapport au volume total de la composition.
 - 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère amphiphile est choisi parmi les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, les polymères radicalaires, les polycondensats et leurs mélanges.
 - 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère amphiphile est un polymère d'origine naturelle, choisi parmi les éthers de cellulose possédant des substituants hydrophobes, les celluloses cationiques quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, les alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées, les galactomannanes possédant des substituants hydrophobes, les pullulans modifiées par des groupes hydrophobes, les gélatines modifiées par des groupes hydrophobes, les mucopolysaccharides.

4

2

7:2

-

- 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polymère amphiphile est choisi parmi les polyuréthannes associatifs.
- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polymère amphiphile est un polymère radicalaire choisi parmi les copolymères d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique avec les N-alkylacrylamides, les copolymères obtenus à partir d'un monomère à groupe acide carboxylique, et d'un acrylate, méthacrylate, ester ou amide, porteur de groupes hydrophobes cycloaliphatiques ou aromatiques, les copolymères acryliques non ioniques, les copolymères d'anhydride maléique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse, les copolymères de l'acide crotonique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse, les polymères d'acide (méth)acrylique, modifiés par des groupes comportant au moins une chaîne grasse, les copolymères d'acide (méth)acrylique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse.
- 8. Composition selon l'une quelconque des revendi-

cations 1 à 4, caractérisée en ce que le polymère amphiphile est choisi parmi les copolymères réticulés d'acide acrylique / acrylate d'alkyle en C₁₀-C₃₀, les copolymères acide (méth)acrylique / acrylate d'éthyle / acrylate d'alkyle, les copolymères réticulés acide acrylique / isodécanoate de vinyle, les terpolymères acide acrylique / vinylpyrrolidone / méthacrylate de lauryle, les copolymères acide acrylique / (méth)acrylate de lauryle, les terpolymères acide (méth)acrylique / acrylate d'alkyle / alkyl-polyéthoxylé allyl éther, les terpolymères acide méthacrylique / acrylate d'éthyle / stéaryl polyéthoxylé allyl éther, les terpolymères acide méthacrylique / acrylate d'éthyle / acrylate de lauryle polyoxyéthyléné, les terpolymères acide méthacrylique / acrylate d'éthyle / méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné, les copolymères acide méthacrylique / acrylate d'éthyle / acrylate de nonylphénol polyoxyéthyléné, les copolymères acide acrylique / monoitaconate de stéaryle polyoxy-éthyléné ou les copolymères acide acrylique / monoitaconate de cétyle polyoxyéthyléné, les terpolymères acide acrylique / acrylate d'alkyle en C₁₅ / acrylate de polyéthylène glycol (28 moles d'oxyde d'éthylène), les copolymères acide acrylique / acrylate / monomère amphiphile comportant une chaîne grasse à groupements uréthanne, les polymères acryliques modifiés par des groupes hydrophobes à chaîne grasse, et leurs mélanges.

- 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient une quantité de polymère(s) amphiphile(s) allant de 0,05 à 15 % en poids de matière active, par rapport au poids total de la composition.
- 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensioactif anionique est choisi parmi les sulfates, les éthers sulfates et leurs sels.
- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensioactif anionique est le lauryléthersulfate de sodium.
- 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient une quantité de tensioactif(s) anionique(s) allant de 1 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un émulsionnant.
- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle

- contient une quantité d'émulsionnant(s) allant de 0,5 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase huileuse représente de 1 à 40 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.
- 10 16. Procédé de fabrication d'une composition foisonnée à base d'une émulsion huile-dans-eau, consistant:
 - (1) à réaliser de manière classique une émulsion huile dans eau contenant un polymère amphiphile et un tensioactif anionique, par dispersion de la phase huileuse dans la phase aqueuse.
 - (2) à introduire de l'air dans l'émulsion obtenue sous une agitation allant de 500 à 2000 tours/minute, à une température allant de 20°C à 80°C et sous une pression d'entrée d'air allant de 2 à 8 bars (2.10⁵ à 8.10⁵ Pa).
 - Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'introduction d'air est réalisée dans un appareil de foisonnement.
- 18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, caracté 30 risé en ce que la composition est telle que définie,
 selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.
 - 19. Composition foisonnée obtenue par le procédé selon l'une quelconques des revendications 16 à 18.
 - 20. Utilisation cosmétique de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 et 19, pour le traitement, la protection, le soin, le démaquillage et/ou le nettoyage de la peau, des lèvres et/ou des cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des lèvres.
 - 21. Procédé de traitement cosmétique de la peau, y compris du cuir chevelu, des cheveux, et/ou des lèvres, caractérisé par le fait qu'on applique sur la peau, les cheveux et/ou les lèvres, une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 et 19.
 - 22. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 et 19, pour la fabrication d'une composition destinée au soin des peaux sèches et/ou des lèvres sèches.

BNSDOCID: <EP 1046387A1 I :

8

55

40



Numéro de la demando EP 00 40 0778

qui selon la règle 45 de la Convention sur le brevet européen est consideré, aux fins de la procédure ultérieure, comme le rapport de la recherche européenne

alégorie	Citation du document avec des parties pertin	indication, en cas de besoin, entes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.C1.7)
x	WO 97 20626 A (MONS 12 juin 1997 (1997-	ON JAMES A)	1-5, 8-10, 12-15, 20,21	A61K7/00 A61K7/48 A61K7/06
	* abrégé *	liono 17 *		
·	* page 3, ligne 14 * page 3, ligne 29 * page 4, ligne 19	- ligne 22 *		
	* page 4, ligne 31 * page 5, ligne 8 - * page 15, ligne 19	page 7, ligne 4 *		
	* exemples 4,5,8 * revendications *	·		
		-/		
		·		
,			_	
				DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Ini.CI.7)
				A61K
RECH	ERCHE INCOMPLETE			
La divisio ne sont p la technic	n de la recherche estime que la prése as conformes aux dispositions de la C que ne peut être effectuée, ou seuleme ations ayant fait l'objet d'une recherch	nte demande de brevet, ou une ou plu BE au point qu'une recherche significa ent partiellement, au regard de ces rev	itive sur l'état de	
	ations ayant fait l'objet d'une recherch			
	ations n'ayant pas fait l'objet d'une rec	nerone:		
•	our la limitation de la recherche: r feuille supplément	aire C		
	Lieu do la rechercho	Date d'achèvement de la recherci	he	Examinateur
	LA HAYE	27 juillet 2	000 Cie	elen, E
X:par Y:par	ATEGORIE DES DOCUMENTS CITE toullèrement pertinent à lui sout tioullèrement pertinent en combinaison	E : documen date de de n avec un D : cité dans	T : tháorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
A : afri	e document de la même catégorie ère-plan technologique ulgation non-écrite			Iment correspondent



RECHERCHE INCOMPLETE FEUILLE SUPPLEMENTAIRE C

Numero de la demande EP 00 40 0778

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes: 1-15,20-22

Raison pour la limitation de la recherche:

Les revendications 1-15,20-22 présentes ont trait à un produit et son utilisation définis au moyen des paramètres "un gaz inerte" et "une densité allant de 0.2 à 0.8". L'utilisation de ces paramètres est considérée, dans le présent contexte, comme menant à un manque de clarté au sens de l'Article 84 CBE. Il est impossible de comparer les paramètres que le déposant a choisi d'utiliser avec ce qui est révélé dans l'état de la technique. Le manque de clarté qui en découle est tel qu'une recherche significative complète est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux examples de gaz inerte divulgués dans la description p.2, lignes 16-17, notamment l'azote, l'hélium ou l'argon, aux gaz propulseurs, et aux mousses et aux compositions moussantes en général. En outre, les revendications présentes 1-15 et 20-22 ont trait à une très grande variété de composés, i.e. les polymères amphiphiles. Un fondement et/ou un exposé ne peut cependant être trouvé que pour un nombre restreint de ces composés revendiqués. Dans le cas présent, les revendications manquent à un tel point de fondement et l'exposé de l'invention dans la description est si limité qu'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux composés décrits aux pages 3-7, à la composition décrite dans l'exemple (p. 10) et l'idée générale sous-jacente à la demande.



Numero de la demande EP 00 40 0778

	DO	CUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
	Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
3	Х	EP 0 835 647 A (OREAL) 15 avril 1998 (1998-04-15)	1,4, 7-15,20, 21	
		* abrégé * * page 2, ligne 53 - page 3, ligne 27 * * page 3, ligne 47 - ligne 52 * * page 4, ligne 7 - ligne 8 * * page 4, ligne 38 - ligne 57 * * page 5, ligne 18 - ligne 26 * * page 5, ligne 54 - page 6, ligne 10 * * exemple 3 * * revendications 1,2,7,13-18,22-27 *		
4	X	US 5 104 643 A (CAUDET ALAIN ET AL) 14 avril 1992 (1992-04-14)	1,4, 9-15, 20-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Im.Cl.7)
		<pre>* colonne 3, ligne 6 - colonne 4, ligne 17 * colonne 4, ligne 35 - ligne 39 * * exemple 5 *</pre>		,
4	x	US 5 635 469 A (FOWLER TIMOTHY J ET AL) 3 juin 1997 (1997-06-03)	1,4,5,9, 12-15, 20,21	
		* abrégé * * colonne 2, ligne 59 - colonne 4, ligne 28 * * colonne 7, ligne 39 - colonne 8, ligne		
		48 * * colonne 13, ligne 45 - colonne 14, ligne 34 *		
		* colonne 18, ligne 1 - ligne 18 * * exemples II,,III *		
		-/		
		•		
EPO FORM 1503 03:62 (P04C11)				
EPO FOF				

11

()



Numero de la demande EP 00 40 0778

DO	CUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
х	EP 0 864 317 A (AUSIMONT SPA) 16 septembre 1998 (1998-09-16)	1,4, 8-13,15, 20-22	
	* abrégé * * page 2, ligne 45 - page 3, ligne 39 * * page 4, ligne 17 - ligne 56 * * exemples 8,13 *		
X	EP 0 205 306 A (PROCTER & GAMBLE) 17 décembre 1986 (1986-12-17)	1,4,9, 10,13, 20,21	
	* abrégé * * page 3, ligne 4 - page 4, ligne 7 * * page 5, ligne 1 - ligne 7 * * exemple V *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
A	WO 98 08884 A (TYNDALE PLAINS HUNTER LTD) 5 mars 1998 (1998-03-05)	1,4, 8-10, 12-14, 20,21	·
	* abrégé * * page 1, ligne 11 - ligne 20 * * page 3, ligne 21 - ligne 29 * * page 6, ligne 27 - page 7, ligne 5 * * page 26, ligne 5 - ligne 10 * * page 29, ligne 3 - ligne 31 * * page 30, ligne 31 - page 31, ligne 25 * * exemples 36,56,64,66,71,73-75 *		
A	US 3 471 624 A (YOUNGBLOOD ELIZABETH Y) 7 octobre 1969 (1969-10-07) * colonne 3, ligne 41 - ligne 49 * * colonne 3, ligne 64 - ligne 71 * * colonne 4, ligne 52 - ligne 58 * * revendications 1,5 *	16-18	
	-/		•



Numero de la demande EP 00 40 0778

	CUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Citation du document avec indication, en cas de besoin,	DEMANDE (Int.Cl.7)	
atégorie A	FR 1 256 438 A (COLGATE-PALMOLIVE)	16-18	
	26 juin 1961 (1961-06-26) * colonne 1, ligne 1 - ligne 8 * * colonne 6, ligne 46 - colonne 7, ligne 17 *		
	* colonne 8, ligne 8 - ligne 449* * colonne 9, ligne 17 - ligne 50 * * revendication 2 *		
			•
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
	·		
	·		
			·

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 00 40 0778

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Les renseignements sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-07-2000

	Document brevet cite au rapport de recherci		Date de publication		embre(s) de la ille de brevet(s)	Date de publication
	WO 9720626	Α	12-06-1997	AU EP	4685696 A 0876204 A	27-06-1997 11-11-1998
	EP 0835647	A	15-04-1998	FR BR CA DE DE ES JP JP US	2754451 A 9702994 A 2216570 A 69700585 D 69700585 T 2140191 T 2986435 B 10114619 A 6033647 A	17-04-1998 20-07-1999 14-04-1998 11-11-1999 20-01-2000 16-02-2000 06-12-1999 06-05-1998 07-03-2000
	US 5104643	A	14-04-1992	FR AT CA DE DE EP ES JP JP	2638637 A 80550 T 2001995 A 68902915 D 68902915 T 0378014 A 2044184 T 2178217 A 2683431 B	11-05-1990 15-10-1992 04-05-1990 22-10-1992 07-01-1993 18-07-1990 01-01-1994 11-07-1990 26-11-1997
	US 5635469	Α	03-06-1997	AUCU	N	
	EP 0864317	Α .	16-09 - 1998	IT JP US	MI970523 A 10251433 A 6080795 A	11-09-1998 22-09-1998 27-06-2000
EPO FORM POLEN	EP 0205306	A	17-12-1986	AT AU AU CA DE DK FI GB GR HK IE JP JP KR MX PH	70435 T 594345 B 5839486 A 1275936 A 3682953 A 268586 A 862408 A,B, 2176813 A,B 861458 A 69492 A 58597 B 2048565 C 7080747 B 62048615 A 9406318 B 163978 B 22392 A	15-01-1992 08-03-1990 18-12-1986 06-11-1990 30-01-1992 07-12-1986 07-12-1986 07-01-1987 29-08-1986 18-09-1992 20-10-1993 25-04-1996 30-08-1995 03-03-1987 16-07-1994 07-07-1992 12-08-1988

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journa) Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

EP 1 046 387 A1

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 00 40 0778

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé oi-dessus.

Les dits members sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-07-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0205306 A		SG 50692 G US 4834968 A	24-07-199 30-05-198
WO 9808884 A	05-03-1998	EP 0920467 A US 5993972 A US 5962620 A	09-06-199 30-11-199 05-10-199
US 3471624 A	07-10 - 1969	AUCUN	. ~
FR 1256438 A	26-06-1961	AUCUN	
	•		
			•

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82